



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> :  C08G 83/00, 69/26, 69/36, 69/02, 69/48, 69/32, 69/00		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/68298  (43) Date de publication internationale: 16 novembre 2000 (16.11.00)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/01229</p> <p>(22) Date de dépôt international: 5 mai 2000 (05.05.00)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 99/05885 5 mai 1999 (05.05.99) FR</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): RHODIANYL [FR/FR]; 26, quai Alphonse le Gallo, F-92512 Boulogne-Billancourt Cedex (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): BOUQUEREL, Franck [FR/FR]; 204, avenue Félix Faure, F-69003 Lyon (FR). SASSI, Jean-François [FR/FR]; 16, rue du 11 Novembre 1918, F-69390 Millery (FR).</p> <p>(74) Mandataire: BOITIAUX, Vincent; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, Crit-Carrières, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	
<p>(54) Title: HYPERBRANCHED COPOLYAMIDE, COMPOSITION BASED ON SAID HYPERBRANCHED COPOLYAMIDE AND METHOD FOR OBTAINING SAME</p> <p>(54) Titre: COPOLYAMIDE HYPERBRANCHE, COMPOSITION A BASE DE CE COPOLYAMIDE HYPERBRANCHE ET PROCEDE D'OBTENTION DE CE DERNIER</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns hyperbranched copolyamides (HBPA), the method for obtaining them and their use as additive, in particular as melted viscosity modifier in thermoplastic polymer compositions. Said copolyamide is obtained by reacting a monomer (I): A-R-B<sub>f</sub> where A and B = polymerisation functions of first and second types respectively, capable of reacting with each other; R = hydrocarbon entity and f = total number of B per monomer (preferably 2 ≤ f ≤ 10); with a monomer (II): A'-R'-B' or the corresponding lactams, where A', B', R' having the same definition as above respectively for A, B, R. Said HBPA has a I/II molar ratio such that 0.125 ≤ I/II ≤ 2. One of the entities R or R' of (I) or (II) is aliphatic, cycloaliphatic or arylaliphatic. For example: A = NH<sub>2</sub> AND B = COOH or A = COOH and B = NH<sub>2</sub> with F = 2. A' = NH<sub>2</sub> and B' = COOH or A' = COOH and B' = NH<sub>2</sub>. A-R-B<sub>2</sub>, for example: 5-aminoisophthalic acid or 3,5-diaminobenzoic acid and A'-R'-B' = ε-caprolactam. The invention also concerns the yarns, fibres, moulded parts obtained from polymer compositions (for example, P.A) containing the inventive HBPA as additive.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention est relative à des copolyamides hyperbranchés (PAHB), à leur obtention et à leur utilisation comme additif, notamment comme modificateur de viscosité fondue dans des compositions polymères thermoplastiques. Ce copolyamide est obtenu par réaction entre un monomère (I): A-R-B<sub>f</sub> avec A et B = fonctions de polymérisation d'un 1er et 2nd types, respectivement, capables de réagir entre elles, R = entité hydrocarbonée et f = nombre total de B par monomère (de préférence 2 ≤ f ≤ 10); et un monomère (II): A'-R'-B' ou les lactames correspondants, avec A', B', R' ayant la même définition que celle donnée ci-dessus respectivement pour A, B, R. Ce PAHB possède un rapport molaire I/II tel que 0,125 ≤ I/II ≤ 2. L'une des entités R ou R' de (I) ou (II) est aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique. Par exemple: A = NH<sub>2</sub> et B = COOH ou A = COOH et B = NH<sub>2</sub> avec F = 2. A' = NH<sub>2</sub> et B' = COOH ou A' = COOH et B' = NH<sub>2</sub>. A-R-B<sub>2</sub> e.g.: Acide 5-aminoisophthalique ou acide 3,5-diaminobenzoïque et A'-R'-B' = ε-caprolactame. Les fils, fibres, films, pièces moulées obtenues à partir de compositions de polymères (e.g. P.A) additivées avec du PAHB selon l'invention, sont également compris dans cette dernière.</p>			

***UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION***

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

COPOLYAMIDE HYPERBRANCHE, COMPOSITION A BASE DE CE COPOLYAMIDE  
HYPERBRANCHE ET PROCEDE D'OBTENTION DE CE DERNIER

Le domaine de l'invention est celui des polymères hyperbranchés, également dénommés polymères dendritiques ou polymères fractals, constitués par un réseau tridimensionnel de monomères multifonctionnels ayant réagi les uns avec les autres, selon des réactions, par exemple, de condensation du type amidification.

La présente invention concerne un copolyamide hyperbranché du type de ceux obtenus par réaction entre, notamment, des monomères plurifonctionnels, par exemple trifonctionnels et bifonctionnels, chacun des monomères étant porteurs d'au moins deux fonctions réactives de polymérisation différentes.

La présente invention vise également les utilisations de ces polymères hyperbranchés, par exemple, comme charges ou additifs dans des compositions polymères, ces dernières constituant un autre objet de la présente invention.

L'invention a également trait à un procédé de préparation d'un tel polyamide hyperbranché ainsi que des compositions susceptibles de le contenir.

Les polymères hyperbranchés ont généralement une forme sensiblement globulaire de taille variant de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres. Ces polymères fractals présentent une très faible cristallinité, une très faible compressibilité et une absence de retrait. Compte tenu de leur structure globulaire, ils sont dotés d'une viscosité à l'état fondu, plus faible que celle de polymères linéaires de poids moléculaire élevé identique. Il a été montré pour certains polymères fractals qu'ils possèdent des aptitudes de modificateurs de rhéologie (viscosité fondue) dans des compositions polymères comprenant des polymères linéaires de haut poids moléculaire et de haute viscosité.

C'est ainsi que la référence "Macromolécules, 25, 5561-5572 (1992)- Y.H.KIM AND O.W. WEBSTER" décrit des polyphénylènes hyperbranchés synthétisés à partir de monomères de type AB<sub>2</sub> (e.g. acide ; 5-dibromophénylboronique et réactif de grignard de type 3,5 dialophényle/catalyse Pd-Ni). KIM et WEBSTER font par ailleurs état de la réduction de la viscosité à l'état fondu de polystyrènes, obtenue par incorporation des polyphénylènes hyperbranchés sus-visés.

En outre, la référence "polymeric materials science and engineering PMSE, vol. 77, meeting September 8-11, 1997, American Chemical Society/KHADIR and GAUTHIER" divulgue des polymères arborescents constitués par des macromolécules hyperbranchés et à structure dendritiques. Ces polymères hyperbranchés sont obtenus par réaction d'un polystyrène linéaire partialement chlorométhylé avec des anions polystyryles, de manière

à former un noyau sur lequel on vient greffer par différentes réactions et notamment par chlorométhylation des générations successives de polymères arborescents. Les auteurs ont mis en évidence le fait que ces polymères arborescents sont des modificateurs de rhéologie à l'état fondu pour des polymères linéaires du type polystyrène et de type 5 polyméthylméthacrylate. En particulier, ces polymères hyperbranchés permettent une diminution ou une augmentation significative de la viscosité à l'état fondu.

Ces polymères hyperbranchés décrits comme modificateurs de rhéologie à l'état fondu, sont des polyphénylènes et des polystyrènes, ce qui les rend utilisables uniquement avec des polymères linéaires, pour autant que ceux-ci présentent des 10 fonctions de polymérisation chimiquement compatibles à celles des susdits polymères hyperbranchés. Il en résulte que ces derniers ne sont pas compatibles chimiquement avec par exemple les polyamides et ne peuvent donc pas servir de modificateurs de rhéologie pour ces derniers.

On connaît par ailleurs des polyamides hyperbranchés (PAHB).

15 A titre d'illustrations de tels polyamides à structure dendritique, on peut citer la demande PCT WO 92/08 749 qui décrit des polymères de type polyamide et de type polyester hyperbranchés obtenus par un procédé de polymérisation en une seule étape, faisant intervenir un monomère de formule **A-R-B<sub>2</sub>**. Les polymères hyperbranchés obtenus sont des copolymères globulaires de haut poids moléculaire présentant une 20 multiplicité de groupements fonctionnels particuliers à leur périphérie. Les fonctions réactives de polymérisation **A, B** sont portées par une entité aromatique choisie dans le groupe comportant les phényles, les naphtyles, les biphenyles, les diphenyléthers, les diphenylsulfones et la benzophénone. Les copolymères selon cette demande PCT, sont obtenus par copolymérisation de monomères trifonctionnels aromatiques **A-R-B<sub>2</sub>** avec 25 éventuellement un monomère bifonctionnel **A-R-B**. Les fonctions réactives de polymérisation **AB** considérées sont : OH, COOH, NH<sub>2</sub>.

La demande WO 97/26 294 décrit un polymère hyperbranché du type polyamide, comprenant des unités monomères multifonctionnelles de type **AQB<sub>x</sub>**, **x** étant supérieur ou égal à 2, **Q** représentant un radical 1, 3, 5 triazine substitué par des groupements 30 amines en positions 2, 4, 6, ces groupements amines étant porteurs de radicaux comprenant des fonctions de polymérisation **A, B** qui peuvent être : NH<sub>2</sub>, COOH.

Les demandes de brevet PCT WO 93/09162, WO 95/06080 et WO 95/06 081 divulguent des polymères fractals, greffés ou non, réticulés ou non et associés ou non à des polymères linéaires. Les polymères fractals considérés sont des copolyamides 35 obtenus, par exemple, par réaction de monomères trifonctionnels de type **AB<sub>2</sub>** (e.g.

acide 5-amino-isophthalique-AIPA-), de monomères bifonctionnels de type AB (e.g. acide para-aminobenzoïque-APB-) et de monomères polyfonctionnels de type B<sub>3</sub> (e.g. acide 1, 3, 5-benzène tricarboxylique) en quantité mineure par rapport à AB<sub>2</sub> et AB.

Ces polymères tridimensionnels sont donc constitués d'unités récurrentes aromatiques présentant des motifs électrophiles ou nucléophiles à l'extérieur. (fonctions réactives de polymérisation A,B : COOH, NH<sub>2</sub>). Ces demandes PCT décrivent également des polymères étoiles constitués par un noyau formé par les polymères fractals sus-mentionnés, sur la périphérie desquels sont greffées des chaînes polymères linéaires.

Il a également été proposé, dans la demande de brevet français n° 2 766 197, un copolyamide thermoplastique du type arbre statistique. Ce copolyamide résulte de la réaction :

➤ entre un monomère plurifonctionnel contenant au moins 3 fonctions réactives A-R-B<sub>2</sub> (NH<sub>2</sub>, COOH), e.g. acide-5-amino-isophthalique, 6-amino- undécandoïque,

➤ et des monomères bifonctionnels AB (e.g. ε-caprolactame) classiquement utilisés pour la fabrication de polyamides linéaires de type PA 6. Le rapport en % molaire entre les monomères multifonctionnels AB<sub>2</sub> et les monomères bifonctionnels AB est : 0,01 ≤ AB<sub>2</sub> / AB ≤ 5.

Dans ces conditions, il n'est pas possible que de tels polyamides de type arbre statistique, ajouté à un polyamide linéaire aient un effet sur la rhéologie à l'état fondu de ces polyamides linéaires. Pour atteindre ce résultat, il conviendrait que les polyamides dendritiques soient miscibles aux polyamides linéaires à l'échelle moléculaire. Cela revient à dire qu'il faudrait que les PAHB ne soient pas solides mais thermoplastiques, à la température de fusion des polyamides linéaires dans lesquels ils sont incorporés aux fins de modifier la viscosité à l'état fondu.

Force est donc de constater que l'art antérieur n'apporte pas de solution satisfaisante à la problématique qui consiste à fournir des polyamides hyperbranchés, d'une part, compatibles avec des polyamides linéaires ou branchés et, d'autre part, miscibles, ou tout au moins dispersibles à l'échelle moléculaire dans des polyamides linéaires ou branchés fondus, de façon à disposer d'un PAHB apte à modifier la rhéologie à l'état fondu de ces polyamides linéaires ou branchés.

Il pourrait être également intéressant d'enrichir la famille des polymères dendritiques, à l'aide de nouvelles structures polymères polyamide tridimensionnelles hyperbranchées, présentant des propriétés exploitables dans de nombreuses applications.

L'un des objectifs essentiels de la présente invention est de pallier les carences de l'art antérieur en fournissant un nouveau copolyamide hyperbranché du type de ceux obtenus par réaction entre :

▲ au moins un monomère de formule (I) suivante :



dans laquelle A est une fonction réactive de polymérisation d'un premier type, B est une fonction réactive de polymérisation d'un second type et capable de réagir avec A, R est une entité hydrocarbonée comportant éventuellement des hétéroatomes, et f est le nombre total de fonctions réactives B par monomère : f ≥ 2, de préférence 2 ≤ f ≤ 10 ;

▲ et au moins un monomère bifonctionnel de formule (II) suivante :



dans laquelle A', B', R' ont la même définition que celle donnée ci-dessus respectivement pour A, B, R dans la formule (I) ;

15 caractérisé

→ en ce que le rapport molaire I/II se définit comme suit :

$$0,05 < I/II$$

et de préférence  $0,125 \leq I/II \leq 2$  ;

20 → et en ce qu'au moins l'une des entités R ou R' d'au moins l'un des monomères (I) ou (II) est aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique.

Ces nouveaux polymères dendritiques - notamment polyamides hyperbranchés PAHB - ont une structure originale, qui résulte de la présence d'une proportion judicieusement choisie de monomères bi-fonctionnels A'-R'-B'.

25 La présence d'un squelette hydrocarboné, non aromatique, porteur des fonctions A, B ou A', B' dans les monomères (I) et (II) respectivement est une caractéristique permettant d'obtenir des excellentes propriétés des polymères hyperbranchés selon l'invention.

En outre, ces derniers sont également tout à fait performants à titre de charge fonctionnelle dans des compositions polymères. En particulier, s'agissant par exemple des polyamides hyperbranchés (PAHB), on observe qu'ils sont tout à fait compatibles et dispersibles à l'état fondu dans des polyamides linéaires, en particulier dans le polyamide 6, de sorte qu'ils peuvent développer parfaitement des effets rhéofluidifiants ou rhéoviscosants. Les polymères hyperbranchés selon l'invention et notamment les PAHB, 35 permettent aussi d'améliorer les propriétés mécaniques en traction (module d'élasticité,

allongement et contrainte à la rupture), des polymères - par exemple polyamide - dans lesquels ils sont incorporés.

Par ailleurs, ces nouveaux polymères dendritiques ont un effet de retardement de la cristallisation et donc la cristallinité du polymère dans lequel ils sont ajoutés à titre de charge fonctionnelle. Cela offre la possibilité d'obtenir des copolymères chargés transparents.

Les polymères hyperbranchés selon l'invention ont également pour effet d'augmenter la température de transition vitreuse des polymères linéaires ou branchés dans lesquels ils sont ajoutés.

10 Un autre avantage de ces polymères dendritiques polyamide, tient à leur mode d'obtention qui est simple et économique.

Selon une disposition préférentielle de l'invention, le copolyamide hyperbranché est caractérisé en ce que :

15 Δ les entités hydrocarbonées R, R' des monomères (I) et (II) respectivement, comprenant chacune :

    ▼ i au moins un radical aliphatique linéaire ou ramifié ;

    ▼ ii           et/ou au moins un radical cycloaliphatique ;

    ▼ iii et/ou au moins un radical aromatique comportant un ou plusieurs noyaux aromatiques ;

20       ces radicaux (i), (ii), -(iii) pouvant éventuellement être substitués et/ou comporter des hétéroatomes ;

Δ A, A' est une fonction réactive du type amine, sel d'amine, ou du type acide, ester, halogénure d'acide ou amide ;

25       ΔB, B' est une fonction réactive du type acide, ester, halogénure d'acide ou amide ou du type amine, sel d'amine.

Ainsi, les fonctions réactives de polymérisation A, B, A', B' plus spécialement retenues sont celles appartenant au groupe comprenant les fonctions carboxyliques et amines.

30 Par fonction carboxylique, on entend au sens de l'invention, toute fonction acide COOH, ester ou anhydride.

Dans le cas où A, A' correspond à une amine ou à un sel d'amine, alors B, B' représente un acide, un ester, un halogénure d'acide ou un amide et réciproquement.

Il convient de noter qu'à partir d'un rapport molaire (I)/(II) = 0,5 molaire, le polymère hyperbranché selon l'invention commence à présenter des propriétés rhéofluidifiantes.

35 Sans vouloir être lié par la théorie, cela peut s'expliquer par le fait qu'en dessous de (I) /

(II) = 0,5, la structure est relativement peu branchée, tandis qu'au dessus de (I)/(II) = 0,5, la structure dendritique devient une structure globulaire plus marquée.

Suivant une variante avantageuse de l'invention, le polymère hyperbranché peut être constitué d'un mélange de plusieurs monomères (I) différents et de plusieurs monomères (II) différents, pour autant que l'un au moins de ces monomères soit aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique.

Outre les monomères (I) plurifonctionnels et les monomères (II) bifonctionnels, on peut envisager d'avoir un polymère hyperbranché selon l'invention comprenant également, à titre d'éléments constitutifs, des monomères mono ou pluri-fonctionnels (III) de type "coeur" (ou "noyau") et/ou des monomères monofonctionnels (IV) de type "limiteur de chaîne".

Les monomères de type "coeur" éventuellement compris dans le copolyamide et/ou ester hyperbranché selon l'invention, peuvent être ceux de formule (III) suivante :



15 dans laquelle :

° R<sup>1</sup> est un radical hydrocarboné substitué ou non, du genre silicone, alkyle linéaire ou ramifié, aromatique, alkylaryle, arylalkyle ou cycloaliphatique pouvant comprendre des insaturations et/ou des hétéroatomes ;

° B'' est une fonction réactive de même nature que B ou B' ;

20 ° n ≥ 1, de préférence 1 ≤ n ≤ 100.

Les monomères de type "limiteur de chaîne" éventuellement compris dans le copolyamide hyperbranché selon l'invention peuvent être ceux de formule (IV) :



dans laquelle :

25 ° R<sup>2</sup> est un radical hydrocarboné substitué ou non, du genre silicone, alkyle linéaire ou ramifié, aromatique, arylalkyle, alkylaryle ou cycloaliphatique pouvant comprendre une ou plusieurs insaturations et/ou un ou plusieurs hétéroatomes.

° et A'' est une fonction réactive de même nature que A ou A'.

Selon une modalité avantageuse de l'invention, au moins une partie des 30 monomères bifonctionnels (II) se trouvent sous forme de prépolymère.

Il peut en être de même en ce qui concerne les monomères (III) de type "coeur" voire les monomères (IV) de type "limiteur de chaîne".

Les radicaux R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> peuvent comprendre avantageusement des fonctionnalités conférant des propriétés particulières au polymère hyperbranché. Ces fonctionnalités ne 35 réagissent pas avec les fonctions A, B, A', B' au cours de la polymérisation du PAHB.

Suivant un mode préféré de réalisation de l'invention,  $f = 2$  de sorte que le monomère (I) est trifonctionnel :  $\text{ARB}_2$ , A = fonction amine, B = fonction carboxylique et R = radical aromatique.

Le polymère hyperbranché obtenu, selon l'invention, à partir des monomères I et II 5 peut être assimilé à des structures arborescentes dotées d'un point focal formé par la fonction A et d'une périphérie garnie de terminaisons B. Quand ils sont présents, les monomères (III) forment des noyaux. Avantageusement, le polymère hyperbranché peut comprendre des monomères monofonctionnels (IV) "limiteur de chaîne", situé en périphérie des dendrimères selon l'invention.

10 Par ailleurs, les monomères bifonctionnels (II) sont des éléments d'espacement dans la structure tridimensionnelle. Ils permettent un contrôle de la densité de branchement et sont notamment à l'origine des propriétés intéressantes des polymères hyperbranchés selon l'invention.

Les monomères (III) et (IV) permettent de contrôler le poids moléculaire.

15 Avantageusement, le monomère (I) est par exemple choisi dans le groupe comprenant :

- l'acide 5-amino-isophthalique,
- l'acide 6-amino-undécandoïque,
- le diacide 3-aminopimélique,
- 20 - l'acide aspartique,
- l'acide 3,5-diaminobenzoïque,
- l'acide 3,4-diaminobenzoïque,
- la lysine,
- et leurs mélanges.

25 Avantageusement et par exemple, le monomère bifonctionnel de formule (II) est :

- l' $\epsilon$ -caprolactame et/ou l'aminoacide correspondant : l'acide aminocaproïque,
- et/ou l'acide para ou métaaminobenzoïque,
- et/ou l'acide amino-11-undécanoïque,
- et/ou le lauryllactame et/ou l'aminoacide correspondant :

30 l'acide amino-12-dodécanoïque.

Plus généralement, les monomères bifonctionnels de formule (II) peuvent être les monomères utilisés pour la fabrication de polyamides thermoplastiques linéaires. Ainsi, on peut citer les composés  $\omega$ -aminoalcanoïques comportant une chaîne hydrocarbonée ayant de 4 à 12 atomes de carbone, ou les lactames dérivés de ces acides aminés 35 comme l' $\epsilon$ -caprolactame.

On peut aussi utiliser plusieurs types de monomères (II) simultanément. L'utilisation de plusieurs types de monomères (II) peut permettre de modifier et contrôler la température de transition vitreuse des copolyamides hyperbranchées et/ou des compositions comportant une matrice à base d'un polymère thermoplastique et ledit 5 copolyamide hyperbranché.

Le monomère bifonctionnel (II) préféré pour la mise en œuvre de l'invention est l'ε-caprolactame.

A titre d'exemples, les monomères (III) peuvent être, quant à eux :

⇒ des diacides carboxyliques aliphatiques saturés ayant de 6 à 36 atomes de 10 carbone tels que, par exemple, l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide dodécanoïque,

⇒ des diamines biprimaires, de préférence aliphatique saturés linéaires ou ramifiés ayant de 6 à 36 atomes de carbone tels que, par exemple, l'hexaméthylènediamine, la triméthylhexaméthylène-diamine, la tétraméthylène-diamine, la n-xylénediamine,

15 ⇒ des composés polymères tels que les polyoxyalkylènes aminés commercialisés sous la marque JEFFAMINE®,

⇒ ou bien encore chaîne silicone aminée, e.g. polydiméthylsiloxane mono ou diamine.

⇒ des monoamines aromatiques ou aliphatiques,

20 ⇒ des monoacides aromatiques ou aliphatiques, ou

⇒ des triamines ou triacides aromatiques ou aliphatiques.

Les monomères (III), "coeur" préférés sont : l'hexaméthylène-diamine et l'acide adipique, la JEFFAMINE® T403 commercialisée par la société Huntsman, l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique, la 2,2,6,6-tetra-(β-carboxyéthyl)cyclohexanone.

25 Selon une autre caractéristique préférentielle de l'invention, le rapport molaire des monomères (IV) sur les monomères bifonctionnels (I) est défini comme suit :

$$\frac{(IV)}{(I)} \leq 10$$

de préférence

$$30 \quad \frac{(IV)}{(I)} \leq 5$$

et plus préférentiellement encore

$$0 \leq \frac{(IV)}{(I)} \leq 2$$

Concernant le rapport molaire des monomères fonctionnels (III) "noyaux" par rapport aux monomères plurifonctionnels (I), il peut se définir comme suit :

$$\frac{(III)}{(I)} \leq 1$$

de préférence

5                     $\frac{(III)}{(I)} \leq 1/2$

et plus préférentiellement encore

$$0 \leq \frac{(III)}{(I)} \leq 1/3$$

Avantageusement, le copolyamide hyperbranché selon l'invention peut se présenter sous forme de particules constituées chacune par une ou plusieurs structures 10 arborescentes. Un tel copolyamide a pour autre caractéristique intéressante le fait de pouvoir être fonctionnalisé :

◊ au point focal de la (ou des) structure(s) arborescente(s), par l'intermédiaire de monomères (III), éventuellement porteurs de la ou des fonctionnalités considérées,

15                ◊ et/ou à la périphérie des structures arborescentes, par l'intermédiaire de monomères (IV), éventuellement porteurs de la ou des fonctionnalités considérées.

◊ et/ou éventuellement au sein même de la structure, les fonctionnalités considérées étant portées par l'intermédiaire de monomères (II).

S'agissant de l'aspect synthèse qui fait partie intégrante de la présente invention, 20 on précisera que les copolyamides hyperbranchés selon l'invention, peuvent être obtenus par un procédé caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à réaliser une polycondensation entre des monomères (I) et des monomères (II) qui réagissent entre eux et éventuellement avec des monomères (III) et/ou (IV) ; et ce dans des conditions de température et de pression appropriées.

25                Cette polymérisation s'opère en phase fondu, en phase solvant ou en phase solide, de préférence en phase fondu ou solvant ; le monomère (II) jouant avantageusement le rôle de solvant.

Le procédé de synthèse des polymères hyperbranchés selon l'invention, peut être mis en oeuvre en présence d'au moins un catalyseur de polycondensation et 30 éventuellement d'au moins un composé anti-oxydant. De tels catalyseurs et composés antioxydants sont connus de l'homme du métier. A titre d'exemple de catalyseurs, on cite les composés phosphorés tels que l'acide phosphorique, l'acide phosphoreux, l'acide

hypophosphoreux, les acides phenylphosphoniques, tels que l'acide 2-(2'-pyridyl) ethylphosphonique, les phosphites tels que le tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite. A titre d'exemple d'antioxydant, on cite les antioxydants à base phénolique bi-encombrés, tels que la N,N'-hexaméthylène bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamide), le 5-  
5 tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl sulfure.

La polymérisation par polycondensation s'effectue, par exemple, dans des conditions et selon un mode opératoire équivalents à ceux utilisés pour la fabrication du polyamide linéaire correspondant aux monomères (II).

10 L'un des objets de la présente invention est constitué par des composés fonctionnalisés à base d'un copolyamide hyperbranché.

Selon un premier mode de réalisation, les fonctionnalités sont obtenues par utilisation de monomères portant les fonctions ou groupements chimiques désirés. On cite par exemple les fonctions ou groupements éthoxyliés, sulfonatés. Les fonctions ou  
15 groupements sont des fonctions ou motifs différents des fonctions amides, et sont portés par au moins un des monomères choisis parmi les monomères (I), (II), (III) ou (IV). Ces composés peuvent être obtenus par réaliser une polycondensation entre des monomères (I) entre eux et avec des monomères (II) qui réagissent également entre eux et éventuellement avec des monomères (III) et/ou (IV), au moins un des monomère portant  
20 une fonctionnalité chimique différente des fonctions chimiques réagissant pour former les liaisons amides.

Selon un deuxième mode de réalisation, les fonctionnalités particulières sont obtenues par traitement d'un copolyamide hyperbranché, après synthèse de celui-ci. Il peut par exemple s'agir de l'obtention d'une liaison covalente ou ionique ou d'une  
25 complexation entre une fonction portée en extrémité de chaîne et un composé chimique. Le composé chimique est ainsi lié à au moins une partie des fonctions terminales. Il est ainsi possible d'associer des ions métalliques aux copolyamides hyperbranchés, par exemple par complexation ou échange de cations, ou de modifier les extrémités de chaînes par réactions chimiques. On cite à titre d'exemple des composés chimiques à  
30 base organique et liés aux fonctions terminales par liaison covalente. On cite aussi des composés choisis parmi les ions, les ions métalliques, les particules à base de métaux ou oxyde de métaux, liés aux fonctions terminales par interaction ionique ou chélatante

A titre d'exemple, on peut faire réagir des fonctions amines terminales, par exemples portées par des monomères (II), sur des époxy, des composés acryliques ou méthacryliques, de l'anhydride maleïque.  
35

Les réactions de fonctionnalisation selon le deuxième mode de réalisation de l'invention peuvent être réalisées en milieu fondu, ou en solution.

En pratique, et à titre d'exemple, une fonctionnalisation hydrophile peut être apportée par des radicaux polyoxyalkylènes provenant de polyoxyalkylènes aminés de type JEFFAMINE®. Ces fonctions sont avantageusement portées par les monomères (III) ou (IV).

On peut aussi utiliser des monomères comportant au moins une fonction sulfonate, soit aux extrémités des chaînes moléculaires, soit au sein des chaînes moléculaires. On cite à titre d'exemple de monomères l'acide sulfobenzoïque et le sulfinate de sodium correspondant, les sulfobenzylamines et le sulfinate de sodium correspondant, l'acide sulfoisophthalique ou le sulfinate de sodium correspondant.

Les nombreuses propriétés intéressantes des copolyamides hyperbranchés selon l'invention, leur ouvrent de multiples possibilités d'applications.

15 L'une des applications est l'utilisation comme agents modificateurs de rhéologie à l'état fondu, pour des polymères linéaires ou branchés, par exemple des polyamides. Le polyamide est avantageusement un polyamide du type de ceux obtenus par polymérisation des lactames, par exemple du polyamide 6.

Ainsi, les copolyamides hyperbranchés selon l'invention peuvent avoir un effet 20 rhéoviscosant ou rhéofluidifiant sur des compositions polymères thermoplastiques. D'où il s'ensuit que selon une première utilisation, la présente invention a pour objet l'utilisation des copolyamides hyperbranchés tels que définis ci-dessus ou tels qu'obtenus par le procédé lui aussi présenté ci-avant, à titre d'agent modificateur de rhéologie à l'état fondu, pour des polymères linéaires ou branchés, de préférence des polyamides.

25 Suivant une disposition avantageuse de l'invention les (co)polyamides hyperbranchés sont des agents modificateurs de rhéologie à l'état fondu, plus spécifiquement appropriés pour des polyamides linéaires ou branchés.

Les copolyamides hyperbranchés selon l'invention permettent ainsi d'adapter la fluidité à l'état fondu de polymères thermoplastiques, aux contraintes imposées par les 30 différentes techniques de mise en forme utilisées : moulage par injection, injection - soufflage, extrusion - soufflage, filage, fabrication de films, extrusion.

Sans que cela ne soit limitatif, on peut citer comme débouchés pour les polymères hyperbranchés rhéomodificateurs selon l'invention, les industries de fabrication de fibres, de fils, de films, par exemple par extrusion et pièces moulées.

Une autre des applications importantes des copolyamides hyperbranchés selon l'invention est liée à leur aptitude à modifier les propriétés thermomécaniques de polymères et, en particulier, de polymères thermoplastiques comme, par exemple, les polyamides, ou les polyesters.

Il se trouve en effet qu'incorporés dans les polymères thermoplastiques, les PAHB selon l'invention ont pour incidence de ralentir la cinétique de cristallisation des polymères thermoplastiques. Ce ralentissement peut être tel qu'il permet d'obtenir un produit amorphe qui pourra à nouveau être rendu cristallisable par traitement thermique. Ce frein à la cristallisation se traduit par une diminution de cristallinité, donc une augmentation de transparence, du polymère thermoplastique obtenu.

Un autre effet observé pour les copolyamides hyperbranchés selon l'invention lorsqu'ils sont incorporés dans des polymères thermoplastiques, est une augmentation de la température de transition vitreuse.

D'où il s'ensuit qu'une deuxième utilisation des copolyamides branchés tels que définis ci-dessus et/ou obtenus par le procédé également présenté ci-avant, et celle d'agent modificateur des propriétés thermomécaniques de matériaux polymères comprenant de préférence des polyamides, et/ou des polyesters.

Ces propriétés des PAHB selon l'invention peuvent être exploités pour l'adaptation des polymères thermoplastiques aux différentes techniques de mise en forme : moulage par injection, injection soufflage, extrusion soufflage, filmage, extrusion, filage.

En particulier, cette exploitation peut être opportune pour la fabrication de fibres, de fils ou de films en polymères thermoplastiques, par exemple polyamides et/ou polyesters.

Dans le cadre d'autres utilisations des copolyamides hyperbranchés selon l'invention, on les envisage sous forme fonctionnalisée. Ces PAHB fonctionnalisés ont été décrits ci-dessus.

Les fonctionnalités qui peuvent être supportées par les PAHB selon l'invention, sont par exemple des radicaux fluorés, des chaînes grasses, des radicaux silicones, des radicaux à propriétés anti-UV, anti-oxydantes, tensioactives, adoucissantes, anti-salissures, stabilisantes, hydrophobes et/ou hydrophiles, ou des radicaux à propriétés d'encapsulation et/ou de vectorisation de principes actifs, par exemple de nature agrochimiques ou de colorants et/ou de pigments.

D'où il s'ensuit que l'invention concerne également l'utilisation du copolyamide hyperbranché et fonctionnalisé tel que défini ci-dessus et/ou obtenu par le procédé lui aussi présenté ci-avant, à titre d'additif dans des matériaux. Il peut en particulier être

utilisé comme additif modificateur de l'hydrophilie / hydrophobie, de matériaux polymères comprenant, par exemple, des polyamides et/ou des polyesters.

L'invention concerne en particulier l'utilisation du copolyamide hyperbranché comme additif en mélange à un matériau thermoplastique, de préférence un polyester ou un polyamide, plus préférablement encore un polyamide 6, afin d'en améliorer l'hydrophilie et/ou l'antistaticité des fils, fibres ou filaments filés en fondu à partir du mélange. Ceci constitue une troisième utilisation particulière.

La quatrième utilisation des copolyamides hyperbranchés selon l'invention, découle, de la possibilité qui existe de fonctionnaliser ces polymères hyperbranchés, par exemple au "coeur" et/ou "en périphérie", par des fonctions spécifiques différentes de A, B, A', B'. En effet, il s'est avéré que les polymères hyperbranchés selon l'invention judicieusement fonctionnalisés, ont un pouvoir de stabilisation de dispersions, de préférence aqueuses, de produits organiques et minéraux. Il peut s'agir en particulier de dispersions, de pigments tels que TiO<sub>2</sub>. Pour pouvoir remplir cette fonction, il importe que les copolyamides hyperbranchés selon l'invention soient fonctionnalisés de telle sorte qu'ils soient solubles ou dispersables dans le milieu liquide de la dispersion et en particulier dans l'eau pour ce qui concerne les dispersions aqueuses.

L'utilisation des PAHB selon l'invention pour la stabilisation de pigments de type TiO<sub>2</sub> sera particulièrement appréciée dans le domaine des peintures formées par des dispersions aqueuses de tels pigments.

D'où il s'ensuit que l'invention concerne également l'utilisation du copolyamide hyperbranché fonctionnalisé tel que défini ci-dessus à titre de stabilisant de dispersion de préférence aqueuse de produits minéraux et/ou organiques.

Dans le cadre d'une cinquième utilisation, les copolyamides hyperbranchés selon l'invention, éventuellement fonctionnalisés, sont utilisés en tant qu'additif dans des matrices thermoplastiques, de préférence pour des mises en forme de fils, fibres ou filaments, afin d'en modifier les propriétés vis-à-vis des teintures et pigments. On préfère à cet effet utiliser des copolyamides hyperbranchés dont les fonctions terminales sont des fonctions de type amines. On préfère tout particulièrement des fonctions terminales de types amines portées par des radicaux aliphatiques. De tels composés peuvent être obtenus en utilisant un aminoacide, de préférence aliphatique, en tant que monomère (II), et un monomère (I) comprenant une fonction amine et deux fonctions acides. Les fils, fibres et filaments à base de polyester ou de polyamide, et comprenant un copolyamide hyperbranché tel que décrit ci-dessus présentent par exemple une affinité tinctoriale améliorée, et une persistance de la teinture au lavage améliorée. Pour ces

applications on cite plus particulièrement les procédés de teinture en bain, avec des teintures acides.

On a observé que les copolyamides hyperbranchés selon l'invention, lorsqu'ils sont utilisés comme additifs à une matrice à base de polyamide, avaient tendance à migrer à la surface de ladite matrice. La concentration en copolyamide hyperbranché est plus importante en surface qu'au cœur du matériau mis en forme.

Une sixième utilisation consiste à utiliser les copolyamides hyperbranchés comme modificateurs de surface de matériaux thermoplastiques, de préférence des polyesters ou polyamide. Les compositions comprenant la matrice et les additifs à base de copolyamides hyperbranchés peuvent être mis en forme à partir de granulés par extrusion, soufflage, injection, injection gaz, moulage. Les articles ainsi obtenus peuvent présenter une meilleure peintabilité, une aptitude particulière à la métallisation, ou une interface permettant de les compatibiliser avec un milieu extérieur.

Selon un autre objet, l'invention vise des compositions à base polymérique comprenant au moins :

- une matrice polymère ;
- et au moins un additif comportant au moins un copolyamide hyperbranché tel que défini supra et/ou tel qu'obtenu par le procédé tel que défini supra.

La matrice polymère peut être choisie parmi les élastomères et les polymères thermoplastiques. On utilise avantageusement une matrice à base de polyamide, par exemple de polyamide 6 ou de polyamide 66. Les compositions peuvent de plus de plus comprendre des charges telles que des particules de silice, des fibres de verre, des charges minérales, par exemple un matifiant tel que le dioxyde de titane.

Avantageusement, la concentration de cet additif par rapport à la masse totale de la composition est comprise entre 0,001 et 70 %, de préférence entre 0,001 et 50 % et, plus préférentiellement entre 0,001 et 30 %.

Selon une modalité avantageuse, l'additif de la susdite composition polymère thermoplastique comprend du PAHB fonctionnalisé tel que défini ci-dessus.

Enfin, est également incluse dans l'invention, une dispersion ou une solution de préférence aqueuse qui est à mettre en relation avec la quatrième utilisation des PAHB selon l'invention et qui est caractérisée en ce qu'elle comprend :

- un milieu liquide, de préférence aqueux, de dispersion ou de solubilisation ;
- au moins un produit organique et/ou minéral dispersé ;
- et au moins un stabilisant comportant au moins un polyamide hyperbranché fonctionnalisé tels que définis supra.

Classiquement, les compositions polymères sus-visées additivées par les PAHB selon l'invention peuvent comporter également d'autres ingrédients choisis dans le groupe comprenant les charges de renfort, les charges de remplissage, les anti-oxydants, les stabilisants (chaleur/lumière), les pigments, les colorants, les ignifugeants, 5 les additifs d'aide au moulage ou démoulage et les tensioactifs.

Suivant une autre caractéristique de l'invention, les compositions sus-visées sont obtenues par mélange par exemple dans une extrudeuse mono-vis ou bi-vis, d'une matrice polymère, de préférence thermoplastique, par exemple polyamide, linéaire ou branché, et d'un PAHB selon l'invention éventuellement complété par d'autres additifs 10 classiques. Ce mélange est réalisé généralement à l'état fondu. Selon un mode de réalisation usuel, on extrude ce mélange sous forme de joncs qui sont ensuite découpés en granulés. Les pièces moulées sont ensuite réalisées par fusion des granulés produits ci-dessus et alimentation de la composition à l'état fondu dans des dispositifs de moulage, d'injection, d'extrusion ou filage appropriés.

15 Dans le cas de la fabrication de fils, fibres et filaments, la composition obtenue en sortie d'extrudeuse alimente éventuellement directement une installation de filage.

De préférence, on prépare ainsi une composition comprenant du polyamide linéaire à titre de matrice et un additif (0,01 à 70 % en poids sec) constitué par du polyamide hyperbranché selon l'invention.

20 Un dernier objet de la présente invention est constitué par les articles obtenus par mise en forme, de préférence, par moulage, moulage par injection, injection/soufflage, extrusion, extrusion/soufflage ou filage, de l'une des compositions polymères additivée PAHB telles que définies ci-dessus. De manière plus spécialement préférée, ces articles sont constitués par des fils, des fibres, des films, pièces soufflées ou moulées.

25 Les polymères hyperbranchés selon l'invention sont également avantageux en ce qu'ils sont utilisables comme promoteur d'adhésion, fixateur ou encapsulant de principes actifs (agrochimie), compatibilisant pour mélange de plusieurs polymères, supports de fonctionnalités de réticulation, de détergence, d'adoucissement, d'anti-salissures (hydrophobie/hydrophilie), d'anti-corrosion ou de lubrification.

30 D'autres détails et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-après uniquement à titre d'illustration.

## EXEMPLES

Exemple 1 : synthèse d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons acides

35 carboxyliques par copolycondensation en phase fondue de l'acide 1,3,5-benzène

tricarboxylique (molécule cœur de type R<sup>1</sup>-B'',<sub>3</sub>, avec B'' = COOH), de l'acide 5-aminoisophtalique (molécule de branchement de type A-R-B<sub>2</sub>, avec A = NH<sub>2</sub> et B = COOH) et de l' $\epsilon$ -caprolactame (espaceur de type A'-R'-B' avec A' = NH<sub>2</sub> et B' = COOH).

5

La réaction est effectuée à pression atmosphérique dans une autoclave de 7,5 l utilisée couramment pour la synthèse en phase fondue de polyesters ou de polyamides.

Les monomères sont chargés intégralement en début d'essai. On introduit successivement dans le réacteur 1811,5 g d'acide 5-aminoisophtalique (10 mol), 84 g 10 d'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (0,4 mol), 1131,6 g d' $\epsilon$ -caprolactame (10 mol) et 1,35 g d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux. Le réacteur est purgé par une succession de 4 séquences de mise sous vide et de rétablissement de la pression atmosphérique à l'aide d'azote sec.

La masse réactionnelle est chauffée progressivement de 20 à 200°C en 100 min., 15 puis de 200 à 245°C en 60 min. Lorsque la température atteint 100°C, l'agitation est enclenchée avec une vitesse de rotation de 50 tours par minute. La distillation commence à une température de 160°C et se poursuit jusqu'à la température de 243°C. À 245°C, l'agitation est arrêtée et le réacteur est placé sous surpression d'azote. Ensuite, on ouvre progressivement la vanne de fond et le polymère est coulé dans un 20 seau en inox rempli d'eau.

L'eau contenue dans les 221,06 g de distillat recueillis est titrée à l'aide d'un coulomètre Karl Fischer. La teneur en eau du distillat est de 81,1%, ce qui traduit un taux d'avancement global de 99,3%.

Le copolyamide hyperbranché obtenu est soluble à température ambiante dans la 25 quantité de soude aqueuse nécessaire pour neutraliser les fonctions acides terminales.

**Exemple 2 : synthèse d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons mixtes acides carboxyliques et polyoxydes d'alkylènes par copolycondensation en phase fondue de l'acide 5-aminoisophtalique (molécule de branchement de type A-R-B<sub>2</sub>, 30 avec A = NH<sub>2</sub> et B = COOH), de l' $\epsilon$ -caprolactame (espaceur de type A'-R'-B' avec A' = NH<sub>2</sub> et B' = COOH) et de la Jeffamine M 1000 (polyoxyéthylène co oxypropylène amine, molécule stoppeuse de chaîne de type R<sup>2</sup>-A'' avec A''=NH<sup>2</sup>).**

Le montage et le mode opératoire mis en œuvre sont sensiblement identiques à 35 ceux décrit dans l'exemple 1.

Sont chargés successivement dans l'autoclave 2470,6 g de Jeffamine M 1000 (2,1 mol) ; 543,45 g d'acide 5-aminoisophthalique (3 mol) ; 339,5 g (3 mol) d' $\epsilon$ -caprolactame et 0,53 g d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux. Le réacteur est purgé par une succession de 4 séquences de mise sous vide et de rétablissement de la pression atmosphérique à l'aide d'azote sec.

Par rapport à l'exemple 1, la vitesse d'agitation est portée à 100 rpm et la température de fin de polycondensation à 260°C. Le polymère est expulsé par la vanne de fond après refroidissement à 120°C.

Le polymère obtenu est soluble dans l'eau.

10

**Exemple 3 : synthèse d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons amines par copolycondensation en phase fondu de la Jeffamine® T 403 (molécule cœur de type R<sup>1</sup>-B'', avec B'' = NH<sub>2</sub>), de l'acide 3,5-diaminobenzoïque (molécule de branchement de type A-R-B<sub>2</sub>, avec A = COOH et B=NH<sub>2</sub>) et de l' $\epsilon$ -caprolactame 15 (espaceur de type A'-R'-B' avec B' = NH<sub>2</sub> et A' = COOH).**

La réaction est effectuée à pression atmosphérique et sous léger balayage d'azote dans une autoclave de 1 l utilisée couramment pour la synthèse en phase fondu de polyesters ou de polyamides.

20

Les monomères sont chargés intégralement en début d'essai. On introduit successivement dans le réacteur 322,5 g d'acide 3,5-diaminobenzoïque (2,12 mol), 239,9 g d' $\epsilon$ -caprolactame (2,12 mol), 37,3 g de Jeffamine® T 403 (0,085mole), 4 g de 5-tert-Butyl-4-hydroxy-2-méthylphénol sulfure (Ultrinox® 236) et 1,1 ml d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux. Le réacteur est purgé par une succession de 4 séquences de mise sous vide et de rétablissement de la pression atmosphérique à l'aide d'azote sec.

25

La masse réactionnelle est chauffée progressivement de 20 à 200°C en 100 min., puis de 200 à 230°C en 60 min, et enfin en palier à 230°C pendant 180 min. Lorsque la température de masse atteint 100°C, l'agitation est enclenchée avec une vitesse de rotation de 50 tours par minute. La distillation commence à une température masse de 215°C. Après 180 min. à 230°C, l'agitation est arrêtée et le réacteur est placé sous surpression d'azote. Ensuite, on ouvre progressivement la vanne de fond et le polymère est coulé dans un seau en inox rempli d'eau.

35

**Exemple 4 : synthèse d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons amines par copolycondensation en phase fondu de la L-lysine (molécule de branchement de**

type A-R-B<sub>2</sub>, avec A = COOH et B = NH<sub>2</sub>) et de l'ε-caprolactame (espaceur de type A'-R'-B' avec B' = NH<sub>2</sub> et A' = COOH).

Le montage et le mode opératoire mis en œuvre sont sensiblement identiques à  
5 ceux décrit dans l'exemple 3.

Sont chargés successivement dans l'autoclave 337,7 g (2,31 mol) de L-lysine ; 261,4 g (2,31 mol) d'ε-caprolactame ; 0,83 g de 5-tert-Butyl-4-hydroxy-2-méthylphénol sulfure (Ultranox® 236) et 600 l d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux. Le réacteur est purgé par une succession de 4 séquences de mise  
10 sous vide et de rétablissement de la pression atmosphérique à l'aide d'azote sec.

La masse réactionnelle est chauffée progressivement de 20 à 120°C en 100 min., puis de 120 à 200°C en 100 min, et enfin en palier à 200°C pendant 60 min. Lorsque la température masse atteint 80°C, l'agitation est enclenchée avec une vitesse de rotation de 50 tours par minute. La distillation commence à une température masse de 160°C.  
15 Après 60 min. à 200°C, l'agitation est arrêtée et le réacteur est placé sous surpression d'azote. Ensuite, on ouvre progressivement la vanne de fond et le réacteur est vidangé.

Exemple 5 : synthèse d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons acides carboxyliques par copolycondensation en phase fondu de l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (molécule cœur de type R<sup>1</sup>-B'',<sub>3</sub>, avec B'' = COOH), de l'acide 5-aminoisophtalique (molécule de branchement de type A-R-B<sub>2</sub>, avec A = NH<sub>2</sub> et B = COOH), de l'ε-caprolactame et de l'acide m-aminobenzoïque (espaces de type A'-R''-B' avec A' = NH<sub>2</sub> et B' = COOH).

25 Le montage et le mode opératoire mis en œuvre sont sensiblement identiques à ceux décrit dans l'exemple 3.

Les monomères sont chargés intégralement en début d'essai. On introduit successivement dans le réacteur 130,4 g d'acide 5-aminoisophtalique (0,72 mol) ; 9,2 g (0,044 mol) d'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique ; 163 g (1,44 mol) d'ε-caprolactame ; 30 197,5 g (1,44 mol) d'acide m-aminobenzoïque et 190 l d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux. Le réacteur est purgé par une succession de 4 séquences de mise sous vide et de rétablissement de la pression atmosphérique à l'aide d'azote sec.

La masse réactionnelle est chauffée progressivement de 20 à 200°C en 100 min., puis de 200 à 242°C en 60 min, et enfin en palier à 242°C pendant 10 min. Lorsque la température masse atteint 90°C, l'agitation est enclenchée avec une vitesse de rotation de 50 tours par minute. La distillation commence à une température masse de 208°C.

Après 10 min. à 242°C, l'agitation est arrêtée et le réacteur est placé sous surpression d'azote. Ensuite, on ouvre progressivement la vanne de fond et le polymère est coulé dans un seau en inox rempli d'eau.

- 5   **Exemple 6 : synthèse d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons amines et à fonctionnalité focale polyoxyde d'alkylène par copolycondensation en phase fondu de la Jeffamine® M 1000 (molécule stoppeuse de chaîne de type R<sup>2</sup>-A'', avec A'' = NH<sub>2</sub>), de l'acide 3,5-diaminobenzoïque (molécule de branchement de type A-R-B<sub>2</sub>, avec A = COOH et B = NH<sub>2</sub>) et de l'-caprolactame (espaceur de type 10   A'-R''-B' avec B' = NH<sub>2</sub> et A' = COOH).**

La réaction est effectuée à pression atmosphérique et sous léger balayage d'azote dans un système de laboratoire constitué d'un réacteur inférieur en verre de 300 ml chauffé au moyen d'un bain d'alliage métallique de Wood et d'un réacteur supérieur double - enveloppe de 100 ml chauffé par circulation d'huile.

Dans le réacteur inférieur sont chargés 96,85 g (0,087 mole) de Jeffamine® M 1000 ; 0,13 g de 5-tert-Butyl-4-hydroxy-2-méthylphénol sulfure (Ultrinox® 236) et 170 l d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux.

20   Dans le réacteur supérieur sont chargés 48,76 g (0,32 mol) d'acide 3,5-diaminobenzoïque et 54,39 g (0,48 mol) d' -caprolactame.

Le système complet est purgé par une succession de 4 séquences de mise sous vide et de rétablissement de la pression atmosphérique à l'aide d'azote sec.

25   Le réacteur inférieur est chauffé à 230°C et placé sous agitation (vitesse = 150 tours/min.). Le réacteur supérieur est porté à 120°C et placé sous agitation (vitesse = 50 tours / min.). L'acide 3,5-diaminobenzoïque se solubilise alors dans l' -caprolactame fondu. Cette solution est coulée par gravité dans le réacteur inférieur sur une période de 5 heures. La distillation se produit de façon concomitante. Une fois la coulée terminée, le réacteur inférieur est maintenu sous agitation à 230°C pendant 1 h 30. La masse réactionnelle est ensuite refroidie et le polymère récupéré par ouverture du montage.

30

**Exemple 7 : synthèse d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons maléimides par réaction de l'anhydride maléique sur un copolyamide hyperbranché à terminaisons amines.**

35   La réaction est effectuée sous ciel d'azote dans un ballon tricolé équipé d'une ampoule de coulée, d'un réfrigérant et d'une agitation mécanique.

7,84 g d'anhydride maléique sont dissous dans 40 ml de N,N-diméthylformamide et introduits dans l'ampoule de coulée. 10 g de copolyamide hyperbranché à terminaisons amines tel que décrit dans l'exemple 3 sont dissous dans 90 ml de N,N-diméthylformamide. Le contenu de l'ampoule de coulée est additionné à température ambiante sur une période de 60 min. Le masse réactionnelle est ensuite maintenue sous agitation à température ambiante pendant 4 heures. On additionne ensuite 24 ml d'anhydride acétique et 2,1 g d'acétate de sodium et le ballon est porté à 90°C. Au bout de 30 min. à 90°C, la masse réactionnelle gélifie. Le chauffage est maintenu pendant 120 min. supplémentaires, puis le contenu du ballon est versé sur de la glace pilée. On isole par filtration un solide marron, qui est lavé avec une solution de bicarbonate de sodium à 5% p/p, puis avec de l'eau, puis avec du méthanol. Le produit final est séché à 60°C sous le vide d'une pompe à palettes.

La caractérisation en spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier montre la présence de bandes caractéristiques d'imides et la disparition des bandes d'amines initialement présentées par le copolyamide hyperbranché avant modification.

**Exemple 8 : synthèse d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons ammoniums quaternaires et à fonctionnalité focale polyoxyde d'alkylène par modification des extrémités d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons amines et à fonctionnalité focale polyoxyde d'alkylène.**

La réaction est effectuée sous ciel d'azote dans un réacteur de laboratoire en verre équipé d'une agitation mécanique.

32,39 g d'une solution aqueuse à 70% p/p de chlorure 25 d'époxypropyltriméthylammonium (QUAB® 151), 30 g de copolyamide hyperbranché tel que décrit dans l'exemple 6 et 20 ml d'eau déminéralisée sont introduits dans le réacteur. Le mélange est placé sous agitation et chauffé à 70°C pendant 24 heures.

La masse réactionnelle est ensuite diluée par 30 ml d'eau déminéralisée et transférée dans une ampoule à décanter. On procède à 4 extractions liquide / liquide 30 avec des fractions de 50 ml d'éther éthylique. La phase aqueuse est transvasée dans un ballon à fond rond et séchée sous vide à l'évaporateur rotatif.

**Exemple 9 : Influence du rapport A-R-B<sub>2</sub> / A'-R'-B' et de la nature des groupements terminaux sur les propriétés des polyamides hyperbranchés.**

35

Différents polymères hyperbranchés sont synthétisés selon les protocoles décrits dans les exemples 1 et 3. Dans tous les cas, le monomère A'-R'-B' est l' $\epsilon$ -caprolactame.

Les températures de transition vitreuse sont mesurées par analyse calorimétrique différentielle.

L'évaluation de la solubilité est faite à 10% (p/p) dans le solvant choisi.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I ci-après.

5

Tableau I

A-R'-B <sub>2</sub> / A-R''-B (mol/mol)	groupements terminaux COOH A-R-B <sub>2</sub> = acide 5-aminoisophtalique		groupements terminaux NH <sub>2</sub> A-R-B <sub>2</sub> = acide 3,5-diaminobenzoïque	
	Tg	solvants	Tg	solvants
1/1	183,7°C	DMAc, NMP, NaOH 1N	154,9°C	DMAc, NMP, HCl 1N
1/2	116°C	DMAc, NMP, NaOH 1N	nd	nd
1/3	96,5°C	DMAc, NMP	nd	nd
1/4	81,2°C	DMAc + 5% LiCl (p/p)	82,4°C	DMAc + 5% LiCl (p/p)

Abréviations : DMAc = N,N-diméthylacétamide ; NMP = N-méthylpyrrolidone ; nd = non déterminé

10

**Exemple 10 : Préparation de mélanges copolyamide hyperbranché (A-R-B<sub>2</sub>/A'-R'-B'  
= 1/1) + poly(ε-caprolactame) (PA 6) + fibres de verre.**

Le copolyamide hyperbranché de l'exemple 1 (noté PAHB<sup>®</sup>) est grossièrement broyé et prémélangé dans les proportions désirées à des granulés de poly(ε-caprolactame) (PA 6). Des compositions contenant 50 % en poids de fibres de verre et une matrice PA 6 additivée par des quantités variables de copolyamide hyperbranché sont réalisées par mélange à l'état fondu à une température de 250°C en extrudeuse bivis.

Les propriétés de ces compositions sont rassemblées dans le tableau II ci-après.

Tableau II

Matrice	Choc Izod entaillé (kJ/m <sup>2</sup> )	Module de traction (N/mm <sup>2</sup> )	Contrainte rupture (N/mm <sup>2</sup> )	MFI (1) 275°C 325g (g/10min.)	Test spirale (2) (cm)
PA 6	18,8	14335	217,2	1,3	26,5
PA 6 / PAHB <sup>®</sup> 95/5 (p/p)	16,1	13361	221,5	2,2	41
PA 6 / PAHB <sup>®</sup> 90/10 (p/p)	14,8	14624	240,4	5,7	39
PA 6 / PAHB <sup>®</sup> 80/20 (p/p)	15,2	nd	nd	13,6	62,3

5 (1) Indice de fluidité (MFI) déterminé selon la norme ASTM D1238

10 (2) Ce test consiste à injecter la composition dans un moule en forme de spirale d'épaisseur 1 mm et de largeur 40 mm sous une presse BATTENFELD de 180 tonnes à une température de 270°C, une température de moule de 80°C et une pression d'injection de 80 kg/cm<sup>2</sup>. La durée d'injection est de 1,5 secondes. Le résultat est exprimé en longueur de moule remplie correctement par la composition.

15 Ces résultats montrent clairement que pour des compositions additivées avec le copolyamide hyperbranché PAHB<sup>®</sup>, l'indice de fluidité en milieu fondu augmente considérablement sans altération sensible des propriétés mécaniques.

**Exemple 11 : Préparation de mélanges copolyamide hyperbranché + poly( $\epsilon$ -caprolactame) (PA 6) en faisant varier le rapport A-R-B<sub>2</sub> / A'-R'-B' pour le copolyamide hyperbranché.**

5 Les conditions de mélange sont identiques à celles de l'exemple 10. Les compositions sont exemptes de fibres de verre.

10 Les copolyamides hyperbranchés considérés ici diffèrent par leur rapport A-R-B<sub>2</sub> / A'-R'-B'. Ils sont tous deux obtenus à partir d'acide 5-aminoisophtalique, d'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique et d' $\epsilon$ -caprolactame selon un protocole similaire à celui de l'exemple 1.

15 La viscosité fondu des mélanges est mesurée à l'aide d'un rhéomètre capillaire GOTTFERT 2002 : un piston se déplaçant à vitesse variable pousse le produit fondu à une température de 260°C à travers un capillaire de longueur L = 30 mm et de rayon R = 1 mm. Le débit correspondant est noté Q. On mesure la pression P à l'entrée du capillaire. Les relations permettant de calculer la viscosité apparente sont :

$$\text{contrainte apparente à la paroi} \quad : \tau_a = R.P / 2L$$

$$\text{gradient de cisaillement apparent à la paroi} \quad : \gamma_a = 4Q / \pi^3$$

$$\text{viscosité apparente à la paroi} \quad : \eta_a = \tau_a / \gamma_a$$

20 Les échantillons sont séchés 16 heures à 110°C sous un vide de 0,1 mbar avant évaluation. Le temps de fusion du polymère avant mesure est de 5 min. La mesure est effectuée sous atmosphère d'argon.

Les résultats des mesures de rhéométrie capillaire pour un gradient de cisaillement de 50 s<sup>-1</sup> sont rassemblés dans le tableau III ci-après.

Tableau III

Composition	Viscosité apparente à 50 s <sup>-1</sup> (en Pa.s)
PA 6	290
PA 6 / PAHB (A-R-B <sub>2</sub> / A'-R'-B' = 1/1) 90/10 (p/p)	97
PA 6 / PAHB (A-R-B <sub>2</sub> / A'-R'-B' = 1/4) 90/10 (p/p)	409

Ces résultats montrent clairement que le copolyamide hyperbranché peut avoir un effet rhéofluidifiant ou au contraire rhéoviscosant sur la composition selon le rapport A-R-B<sub>2</sub> / A-R'-B.

5

**Exemple 12 : Etude du comportement thermomécanique de mélanges copolyamide hyperbranché + PA 6.**

Les compositions de l'exemple 11 sont injectées sous forme de barreaux 10 rectangulaires. Ces éprouvettes sont séchées 16 heures à 110°C sous un vide de 0,1 mbar avant évaluation. L'étude du comportement thermomécanique des matériaux est effectuée sur un appareil RHEOMETRICS RMS 800 en torsion rectangulaire, sur l'intervalle de température [- 100°C ; + 200°C].

Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV ci-après.

15

Tableau IV

Composition	Module élastique à 23°C (MPa)	température de transition vitreuse (°C)
PA 6	1004	69,1
PA 6 / PAHB (A-R-B <sub>2</sub> / A'-R'-B' = 1/1) 90/10 (p/p)	1038	87,1
PA 6 / PAHB (A-R-B <sub>2</sub> / A'-R'-B' = 1/4) 90/10 (p/p)	1004	73,4

Ces résultats montrent que l'addition de copolyamide hyperbranché augmente 20 nettement la température de transition vitreuse de la matrice PA 6.

**Exemple 13 : Influence de l'introduction de copolyamide hyperbranché sur la cristallisation du PA 6.**

Des mélanges similaires à ceux de l'exemple 11, mais contenant 5% en poids de 5 copolyamide hyperbranché, sont étudiés en analyse calorimétrique différentielle à l'aide d'un appareil PERKIN ELMER DSC PYRIS 1. Le protocole d'analyse est le suivant :

- étape 1 : chauffe de 30°C à 310°C à 10°C/min.
- étape 2 : palier de 5 min. à 310°C
- étape 3 : retrait de l'échantillon du four du calorimètre et trempe immédiate dans 10 l'azote liquide
- étape 4 : stabilisation du four à 30°C
- étape 5 : remise en place de la capsule et remontée en température de 30 à 310°C à 10°C/min

Les différents paramètres mesurés au cours de l'étape 5 sont regroupés dans le tableau 15 V ci-après et les thermogrammes comparés enregistrés entre 50 et 300°C au cours de l'étape 5 sont donnés en figure I.

**Tableau V**

Composition	Température de cristallisation (°C)	Enthalpie de cristallisation (J/g)	Température de fusion (°C)	Enthalpie de fusion (J/g)
PA 6	66,2	-7,5	221,8	68,2
PA 6 / PAHB (A-R-B <sub>2</sub> / A'-R'-B' = 1/1) 95/5 (p/p)	74,5	-28,9	218,0	61,1
PA 6 / PAHB (A-R-B <sub>2</sub> / A'-R'-B' = 1/4) 95/5 (p/p)	70,3	-28,5	219,3	61,1

L'échantillon de PA 6 témoin présente un très petit pic de cristallisation à la remontée en température. Il a eu le temps de cristalliser presque totalement malgré le

refroidissement rapide dans l'azote liquide. Par contre, les produits contenant du copolyamide hyperbranché donnent tous deux un pic de cristallisation important, qui représente en surface la moitié du pic de fusion. Leur taux de cristallinité après trempe est donc considérablement diminué par rapport à celui de l'échantillon témoin.

5 Ces résultats montrent que le copolyamide hyperbranché agit comme un agent retardant la cristallisation de la matrice PA 6. L'additif hyperbranché permet ainsi d'obtenir des matrices PA 6 faiblement cristallisées, dont la cristallinité peut être régénérée par chauffage. La diminution de cristallinité se traduit par une plus grande transparence des pièces moulées ou des fils extrudés à partir des compositions  
10 contenant le copolyamide hyperbranché.

**Exemple 14 : Ségrégation de surface des copolyamides hyperbranchés dans les mélanges copolyamide hyperbranché + poly( $\epsilon$ -caprolactame) (PA 6).**

15 La composition de l'exemple 11 contenant 10% p/p de copolyamide hyperbranché issu de l'exemple 1 et 90% p/p de PA 6 est injectée sous forme d'éprouvettes haltères. Des coupes transversales de ces éprouvettes d'environ 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sont réalisées à l'aide d'un ultra microtome et observées en microscopie optique avec excitation UV et filtre d'arrêt dans le bleu. On observe que l'ensemble de la section de l'échantillon est  
20 fluorescente, avec une zone plus intense au bord, sur une épaisseur d'environ 25  $\mu\text{m}$  (voir figure V).

Cette observation montre que la concentration en polymère hyperbranché est plus élevée à la surface de l'éprouvette qu'à cœur. Dans les conditions de mise en forme, l'additif hyperbranché initialement mélangé de façon homogène à la matrice PA 6 a donc  
25 tendance à migrer à la surface de l'échantillon.

**Exemple 15 :Préparation et évaluation de fils à partir de compositions polymères comprenant une matrice polyamide (PA6) et du PAHB selon l'invention a titre d'additif**

30 **15.A. Compositions utilisées**

(i) Essais 15.1, 15.2 comparatifs

essai	Matrice	Indice Viscosité IV	PAHB
15.1	PA 6	130	exemple 9 avec (I)/(II) = 1/1
15.2	PA 6	150	exemple 9 avec (I)/(II) = 1/1

La matrice PA.6 est un polymère commercialisé par la société NYLTECH sous la dénomination SNIAMID 130CP®

(ii) Essais 15.3 à 15.6 avec des compositions comprenant 95 ou 98 % en poids d'une matrice de PA.6, dont l'IV = 150, commercialisé par la société NYLTECH sous la référence SNIAMID 150 CP® et 5 ou 2 % en poids des PAHB de l'exemple 9 avec (I)/(II) = 1/1.

Essai	[PAHB] (%)	terminaison	(I)/(II)
15.3	2	COOH	1/1
15.4	2	NH <sub>2</sub>	1/1
15.5	5	COOH	1/1
15.6	5	NH <sub>2</sub>	1/1

#### ***15.B Fabrication de fils non étirés à partir de ces compositions***

Les fils non étirés ont été obtenus par filage voie fondu à basse vitesse et 10 refroidissement à l'air. Dans la zone de fusion, la température de filage est comprise entre 235° C et 245° C.

Aucune différence significative de comportement au filage n'est mise en évidence entre les compositions comparatives 15.1, 15.2 et celles contenant un PAHB (15.3 à 15.6).

15 Après filage, on obtient des bobines de monofilament non étirés de diamètre 250µm.

#### ***15.C Fabrication de fils étirés à partir des fils non-étirés 15.1 à 15.6 obtenus en 15.B***

Les fils obtenus en 15.B sont ensuite étirés en reprise sur un banc spécifique 20 d'étirage entre deux rouleaux, la température du fil avant étirage étant contrôlée par la température du premier rouleau. La température du second rouleau étant de 25°C.

L'étirage peut être réalisé dans un large domaine de température, entre 77°C et 155°C.

On a reporté dans le tableau VI suivant les conditions opératoires associées aux 25 différents fils étirés. Pour chaque type de fil non étiré, on indique la température T (°C) à laquelle est imposée l'étirage ainsi que le taux d'étirage effectivement appliqué (rapport vitesse second rouleau / vitesse premier rouleau) :

Tableau VI

fil non étiré	T (°C)	$\lambda$	référence
essai 15.1	77	4.23	8.11
essai 15.1	"	4.76	8.12
essai 15.1	103	4.49	8.13
essai 15.1	"	5.08	8.14
essai 15.1	116	3.93	8.15
essai 15.1	"	4.41	8.16
essai 15.2	131	4.93	8.21
essai 15.2	143	4.56	8.22
essai 15.2	"	4.75	8.23
essai 15.3	77	4.06	8.31
essai 15.3	"	4.38	8.32
essai 15.3	116	4.96	8.33
essai 15.3	143	4.85	8.34
essai 15.3	"	5.14	8.35
essai 15.3	155	3.70	8.36
essai 15.3	"	4.00	8.37
essai 15.4	77	4.56	8.40
essai 15.4	"	4.91	8.41
essai 15.4	116	4.71	8.42
essai 15.4	"	5.06	8.43
essai 15.4	145	4.38	8.44
essai 15.4	"	4.78	8.45
essai 15.4	"	5.21	8.46
essai 15.4	155	4.37	8.47
essai 15.4	"	4.72	8.48
essai 15.4	"	4.99	8.49
essai 15.5	117	4.08	8.51
essai 15.5	"	4.42	8.52
essai 15.5	"	4.72	8.53
essai 15.5	143	3.79	8.54
essai 15.5	"	4.17	8.55
essai 15.5	"	4.54	8.56
essai 15.6	117	4.39	8.61
essai 15.6	"	4.75	8.62
essai 15.6	"	4.92	8.63
essai 15.6	143	4.25	8.64
essai 15.6	"	4.62	8.65
essai 15.6	"	4.94	8.66

Après étirage, on obtient des monofilaments de diamètre 100 à 120µm selon la valeur du taux d'étirage appliquée.

On ne note aucune différence particulière en termes d'aptitude à l'étirage entre les  
5 compositions comparatives des essais 15.1, 15.2 (PA6) et celles de la présente invention  
contenant une fraction de 2 ou 5 % de polyamide hyperbranché.

En particulier, les taux maximum accessibles d'étirage restent comparables (entre 5,2 et 5,9 selon les températures).

De même, des taux d'étrage comparables peuvent être appliqués sur ces différentes compositions : 3,7 à 5,2 selon la valeur de l'allongement à la rupture final souhaité.

#### ***15.D. Caractérisation de ces fils étirés***

5 Ces fils étirés sont ensuite caractérisés en termes de propriétés mécaniques sur une machine de traction usuelle de marque ERICHSEN.

Les conditions de mesure sont alors :

- longueur initiale de l'éprouvette entre les mors = 50mm,

-mors pneumatiques,

10 - vitesse de déplacement des mors = 50mm/min

- mesure dans une salle climatisée à 23°C et 50%HR avec conditionnement préalable des fils étirés pendant 48 h avant analyse.

- mesure de la contrainte à la rupture par division de la force de rupture (N) par la section initiale ( $\text{mm}^2$ ),

15 - mesure du module sécant à 5% d'allongement,

- moyenne des données sur 6 à 12 éprouvettes.

Tableaux VII des résultats :

Fil étiré	$\sigma_r$ (MPa)	$\epsilon_r$ (%)	E (GPa)
15.11	845	16.9	3.877
15.12	761	20.0	3.859
15.13	695	22.5	3.373
15.14	936	19.5	4.267
15.15	578	28.8	2.844
15.16	535	31.8	2.518
15.21	804	20.3	3.752
15.22	607	30.6	2.841
15.23	867	21.7	3.881
15.31	521	33.5	3.021
15.32	592	23.8	3.411
15.33	768	22.1	3.680
15.34	660	24.3	3.478
15.35	733	20.7	3.783
15.36	502	34.2	3.421
15.37	596	26.6	3.838
15.40	612	32.1	3.149
15.41	679	25.9	3.167
15.42	725	30.1	3.685
15.43	800	23.8	3.942
15.44	617	33.7	3.668
15.45	692	27.0	4.015
15.46	872	19.2	4.519
15.47	645	24.7	4.180
15.48	651	26.7	3.897
15.49	820	21.5	4.773
15.51	557	27.6	4.358
15.52	614	24.9	4.568
15.53	740	22.7	5.447
15.54	507	24.6	4.417
15.55	510	33.8	4.029
15.56	660	22.4	5.189
15.61	654	29.1	4.956
15.62	586	26.5	4.488
15.63	808	22.0	5.647
15.64	552	34.2	4.228
15.65	749	23.8	5.562
15.66	907	24.9	6.439

$\sigma_r$  : force de contrainte à la rupture

$\epsilon_r$  : allongement à la rupture

E : module

5 On a également reporté sur les trois figures 2, 3, 4 annexées les données correspondantes :

- figure 2 : module en fonction de la contrainte à la rupture  $E = f(\sigma_r)$ ,

- figure 3 : contrainte rupture en fonction de l'allongement à la rupture ( $\sigma_r$ ) =  $f(\epsilon_r)$ ,

- figure 4 : module en fonction de l'allongement à la rupture  $E = f(\varepsilon_r)$ ,

La légende de ces figures est la suivante :

+ PA6 pur (essais 8.11 à 8.16 et 8.21 à 8.23)

Δ PA6 avec 2 % de PA HB-COOH (essais 8.31 à 8.37)

◊ PA6 avec 2 % de PA HB-NH<sub>2</sub> (essais 8.40 à 8.49)

□ PA6 avec 5 % de PA HB-COOH (essais 8.51 à 8.56)

◆ PA6 avec 5 % de PA HB-NH<sub>2</sub> (essais 8.61 à 8.66)

PA HB = polyamide hyperbranché avec un rapport 1/1 = (I) / (II).

Le fait marquant des produits obtenus dans le cadre de cette invention est qu'ils  
10 permettent de générer des compromis différents de ceux accessibles avec le seul PA6.

D'après les courbes des Figures 2 à 4, les résultats montrent que le compromis entre l'allongement à la rupture et la force de contrainte à la rupture est différent pour les compositions conformes à l'invention et contenant avec du polyamide 6 un polyamide hyperbranché.

15 Ainsi, il apparaît clairement que le compromis contrainte/allongement à la rupture peut être conservé tout en augmentant significativement la valeur du module.

#### Exemple 16 :

20 On réalise une composition comprenant 98 parts en poids de polyamide 6 et 2 parts en poids d'un copolyamide hyperbranche (PAMB) selon l'exemple 4, à l'aide d'un dispositif d'extrusion double vis. La composition est mise en forme de granulés en sortie d'extrudeuse (PA6 + PAMB).

On immerge les granulés dans un bain de teinture de caractéristiques suivantes :

- 25 - teinture : Bleu polaire Rawl 150 %  
- concentration : 1 %  
- rapport du bain : 1/50  
- pH 6.

30 La température du bain est élevée à 98°C à une vitesse de 1° par minute, puis le bain est maintenu à 98°C pendant 30 minutes. La température du bain est ensuite abaissée à la vitesse de 2° par minute.

On réalise une expérience similaire pour un polyamide 6 ne comprenant pas le copolyamide hyperbranché (PA6).

Par dosage colorimétrique du bain avant et après teinture, on mesure la perte en teinture du bain.

On mesure également la concentration en groupement terminaux amines dans les granulés avant teinture. Les résultats sont reportés dans le tableau VIII.

5

**Tableau VIII**

	PA6 + PAHB	PA6
Groupements terminaux amines	126 mg/kg	42 mg/kg
Perte en teinture	95 %	44 %

## **REVENDICATIONS**

#### 1 - Copolyamide hyperbranché du type de ceux obtenus par réaction entre :

- au moins un monomère de formule (I) suivante :

5 (I) A-R-B<sub>f</sub>

dans laquelle A est une fonction réactive de polymérisation d'un premier type, B est une fonction réactive de polymérisation d'un second type et capable de réagir avec A, R est une entité hydrocarbonée comportant éventuellement des hétéroatomes, et f est le nombre total de fonctions réactives B par monomère :  $f \geq 2$ , de préférence  $2 < f < 10$  :

10 – et au moins un monomère bifonctionnel de formule (II) suivante :

(II) A'-R'-B' ou les lactames correspondants,

dans laquelle  $A'$ ,  $B'$ ,  $R'$  ont la même définition que celle donnée ci-dessus respectivement pour  $A$ ,  $B$ ,  $R$  dans la formule (I) :

caractérisé en ce que le rapport molaire I/II se définit comme suit :

15 0,05 < I/II

et de préférence  $0,125 \leq I/II \leq 2$  ;

et en ce qu'au moins l'une des entités R ou R' d'au moins l'un des monomères (I) ou (II) est aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique.

20 2 - Copolyamide hyperbranché selon la revendication 1, caractérisé en ce que :

- les entités hydrocarbonées R, R' des monomères (I) et (II) respectivement, comprenant chacune :

- i. au moins un radical aliphatique linéaire ou ramifié ;
  - ii. et/ou au moins un radical cycloaliphatique ;

25       iii. et/ou au moins un radical aromatique comportant un ou plusieurs noyaux  
aromatiques :

- ces radicaux (i),

- et en ce que,

- $$- \quad A, A' \in$$

- B, B' est une fonction réactive du type acide, ester, halogénure d'acide ou amide ou du type amine, sel d'amine.

3 - Copolyamide hyperbranché selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce qu'au moins une partie des monomères bifonctionnels (II) se trouve sous forme de prépolymère.

5 4 - Copolyamide hyperbranché selon la revendication 3, caractérisé en ce que les fonctions réactives de polymérisation A, B, A', B' sont choisies dans le groupe comprenant les fonctions carboxyliques et amines.

5 - Copolyamide hyperbranché selon l'une quelconque des revendications 1 à 4,  
10 caractérisé en ce qu'il comprend des monomères "coeur" de formule (III) :



dans laquelle :

- R<sup>1</sup> est un radical hydrocarboné substitué ou non, du genre silicone, alkyle linéaire ou ramifié, aromatique, arylaryle, arylalkyle ou cycloaliphatique pouvant comprendre des insaturations et/ou des hétéroatomes ;
- B'' est une fonction réactive de même nature que B ou B' ;
- n ≥ 1, de préférence 1 ≤ n ≤ 100.

6 - Copolyamide hyperbranché selon l'une quelconque des revendications 1 à 5,  
20 caractérisé en ce qu'il comprend des monomères "limiteurs de chaîne" de formule (IV) :



dans laquelle :

- R<sup>2</sup> est un radical hydrocarboné substitué ou non, du genre silicone, alkyle linéaire ou ramifié, aromatique, arylalkyle, alkylaryle ou cycloaliphatique pouvant comprendre une ou plusieurs insaturations et/ou un ou plusieurs hétéroatomes.
- et A'' est une fonction réactive de même nature que A ou A'.

30 7 - Copolyamide hyperbranché selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le monomère de formule (I) est un composé dans lequel A représente la fonction amine, B la fonction carboxylique, R un radical aromatique et f = 2.

35 8 - Copolyamide hyperbranché selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le monomère (I) est choisi dans le groupe comprenant :

- l'acide 5-amino-isophthalique,
  - l'acide 6-amino-undécandoïque,
  - le diacide 3-aminopimélique,
  - l'acide aspartique,
- 5 - l'acide 3,5-diaminobenzoïque,
- l'acide 3,4-diaminobenzoïque,
  - la lysine,
  - et leurs mélanges.
- 10 9 - Copolyamide hyperbranché selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le monomère bifonctionnel de formule (II) est :
- l' $\epsilon$ -caprolactame et/ou l'aminoacide correspondant : l'acide aminocaproïque,
  - et/ou l'acide para ou métaaminobenzoïque,
  - et/ou l'acide amino-11-undécanoïque,
- 15 - et/ou le lauryllactame et/ou l'aminoacide correspondant :
- l'acide amino-12-dodécanoïque.

10 -Copolyamide hyperbranché selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le rapport molaire des monomères (IV) sur les monomères 20 bifonctionnels (I) est défini comme suit :

$$\frac{(IV)}{(I)} \leq 10$$

de préférence

$$\frac{(IV)}{(I)} \leq 5$$

et plus préférentiellement encore

$$0 \leq \frac{(IV)}{(I)} \leq 2$$

et en ce que le rapport molaire des monomères fonctionnels (III) "noyaux" par rapport aux monomères plurifonctionnels (I), peut se définir comme suit :

$$\frac{(III)}{(I)} \leq 1$$

de préférence

$$30 \quad \frac{(III)}{(I)} \leq 1/2$$

et plus préférentiellement encore

$$0 \leq \frac{(III)}{(I)} \leq 1/3$$

11 -Copolyamide hyperbranché selon l'une quelconque des revendications 5 à 10, caractérisé

- 5    - en ce qu'il se présente sous forme de particules constituées chacune par une ou plusieurs structures arborescentes,
- et en ce qu'il est fonctionnalisé au point focal de la (ou des) structure(s) arborescente(s), par l'intermédiaire de monomères (III) porteurs de la ou des fonctionnalités considérées,
- 10   - et/ou à la périphérie des structures arborescentes, par l'intermédiaire de monomères (IV) porteurs de la ou des fonctionnalités considérées.

12 -Procédé de préparation d'un copolyamide hyperbranché selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à réaliser une polycondensation entre des monomères (I) entre eux et avec des monomères (II) qui réagissent également entre eux et éventuellement avec des monomères (III) et/ou (IV) ;

20   et ce dans des conditions de température et de pression appropriées ; cette polymérisation s'opérant en phase fondu, en phase solvant ou en phase solide, de préférence en phase fondu ou solvant ; le monomère (II) jouant avantageusement le rôle de solvant.

13 -Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre au moins un catalyseur de polycondensation.

25

14 -Composé à base d'un copolyamide hyperbranché selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il comporte :

- un copolyamide hyperbranché selon l'une des revendications 1 à 11 présentant des fonctions terminales,
- 30   - des composés chimiques liés à au moins une partie des fonctions terminales.

15 -Composé selon la revendication 14 caractérisé en ce que les composés chimiques sont à base organique et liés aux fonctions terminales par liaison covalente.

16 -Composé selon la revendication 15 caractérisé en ce que les composés sont choisis parmi les ions, les ions métalliques, les particules à base de métaux ou oxyde de métaux et sont liés aux fonctions terminales par interaction ionique ou chélatente.

5 17 -Procédé de fabrication d'un composé selon l'une des revendications 14 à 16, caractérisé en ce qu'ils sont obtenus par traitement d'un copolyamide hyperbranché après synthèse de celui-ci.

10 18 -Composé à base d'un copolyamide hyperbranché, selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il comporte des fonctionnalités chimiques différentes des fonctions amides, portées par au moins un des monomères choisis parmi les monomères (I), (II), (III) et (IV).

15 19 -Procédé de fabrication d'un composé selon la revendication 18, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à réaliser une polycondensation entre des monomères (I) entre eux et avec des monomères (II) qui réagissent également entre eux et éventuellement avec des monomères (III) et/ou (IV), au moins un des monomère portant une fonctionnalité chimique différente des fonctions chimiques réagissant pour former les liaisons amides.

20 20 -Utilisation des copolyamides hyperbranchés selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 à titre d'agents modificateurs de rhéologie à l'état fondu, pour des polymères linéaires ou branchés, de préférence des polyamides et/ou des polyesters.

25 21 -Utilisation des copolyamides hyperbranchés selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 à titre d'agents modificateurs des propriétés thermomécaniques de matériaux polymères comprenant, de préférence, des polyamides et/ou des polyesters.

30 22 -Utilisation du copolyamide hyperbranché et l'une des revendication 11 et 14 à 19, à titre d'additif, en particulier comme additif modificateur de l'hydrophilie / hydrophobie, de matériaux polymères comprenant des polyamides et/ou des polyesters.

23 -Utilisation du copolyamide hyperbranché selon l'une des revendication 1 à 19 à titre d'additif modifiant les propriétés tinctoriales d'un matériau thermoplastique, de préférence un polyamide ou un polyester.

5       24 -Utilisation selon l'une des revendications 21 à 23 caractérisé en ce que le polyamide est le polyamide 6.

10      25 -Utilisation du copolyamide hyperbranché selon l'une des revendication 11 et 14 à 19 à titre de stabilisant de dispersions, de préférence aqueuses, de produits minéraux et/ou organiques.

15      26 -Composition polymère thermoplastique caractérisée en ce qu'elle comprend :  
- une matrice polymère ;  
- au moins un additif comportant au moins un copolyamide hyperbranché selon l'une quelconque des revendications 1 à 19.

20      27 -Composition polymère thermoplastique selon la revendication 26, caractérisée en ce que l'additif comportant le copolyamide hyperbranché est présent à raison de (exprimé en % en poids sec par rapport à la masse totale de la composition) :

de préférence	0,001 à 70
et plus préférentiellement encore	0,001 à 50
	0,001 à 30.

25      28 -Composition selon l'une des revendications 26 ou 27, caractérisée en ce que la matrice est à base de polyamide 6.

29 -Dispersion ou solution de préférence aqueuse, caractérisée en ce qu'elle comprend:  
- un milieu liquide, de préférence aqueux, de dispersion (ou de solubilisation),  
- au moins un produit organique et/ou minéral dispersé ;  
30     - et au moins un stabilisant comportant au moins un polyamide hyperbranché fonctionnalisé selon l'une des revendication 11 et 14 à 19.

30 -Articles obtenus par mise en forme, de préférence par moulage, moulage par injection, injection/soufflage extrusion/soufflage, extrusion ou filage, de la composition

selon l'une quelconque des revendications 18 à 20 ; les fils, les fibres les films et les pièces moulées étant des articles particulièrement préférés.

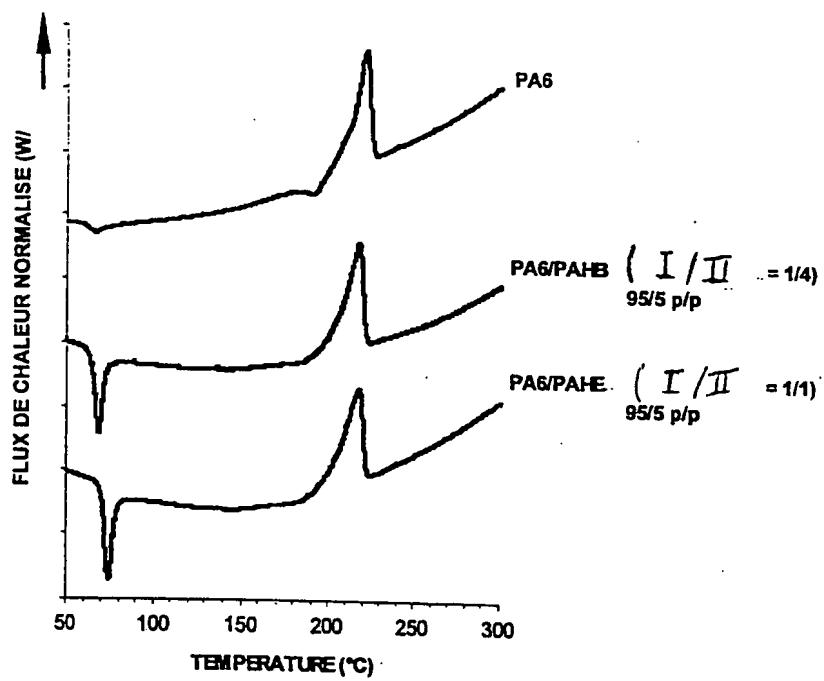
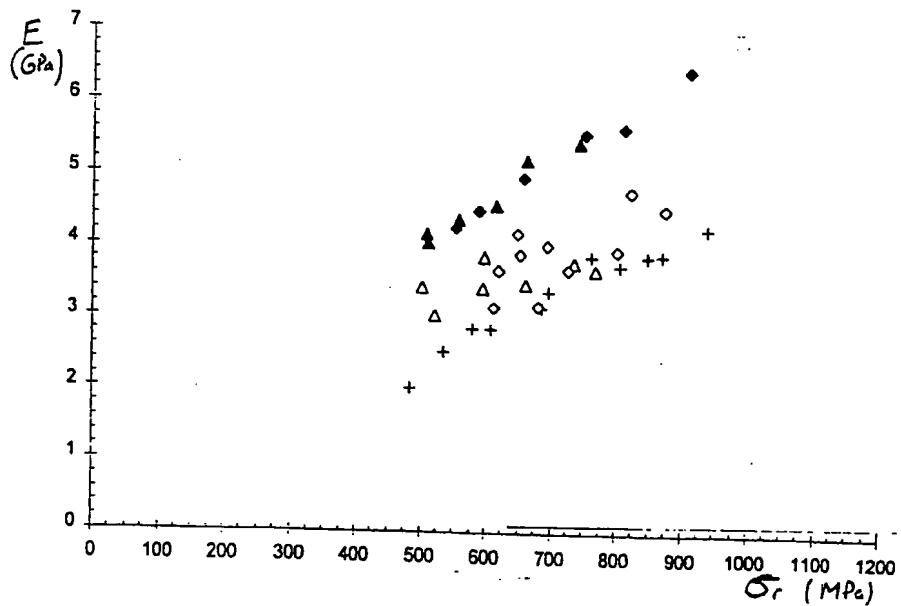
Figure 1Figure 2

FIGURE 3

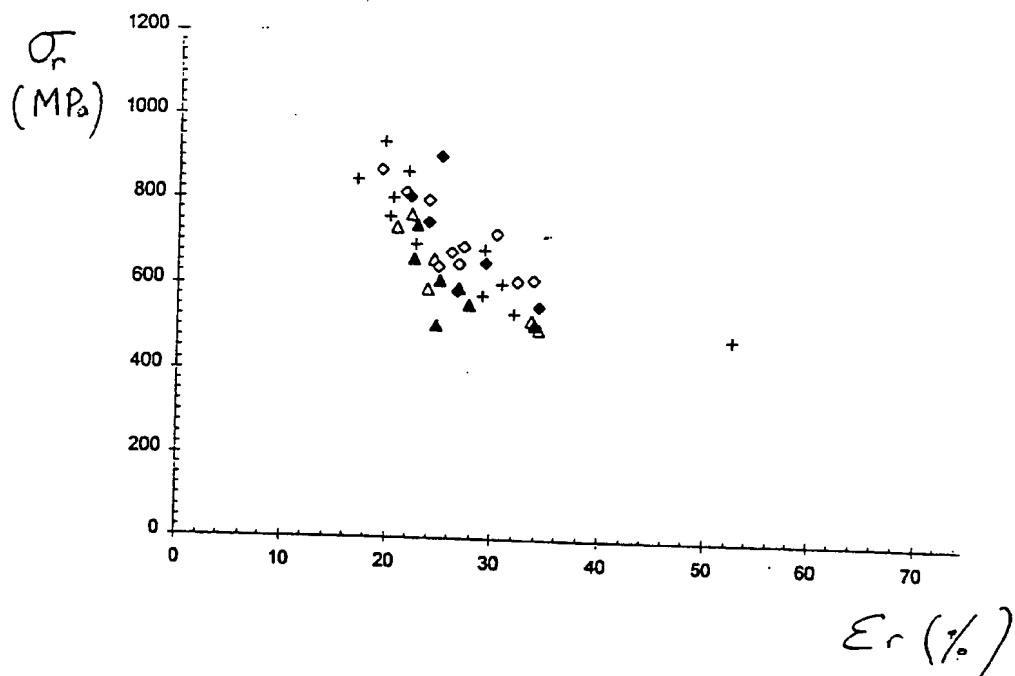
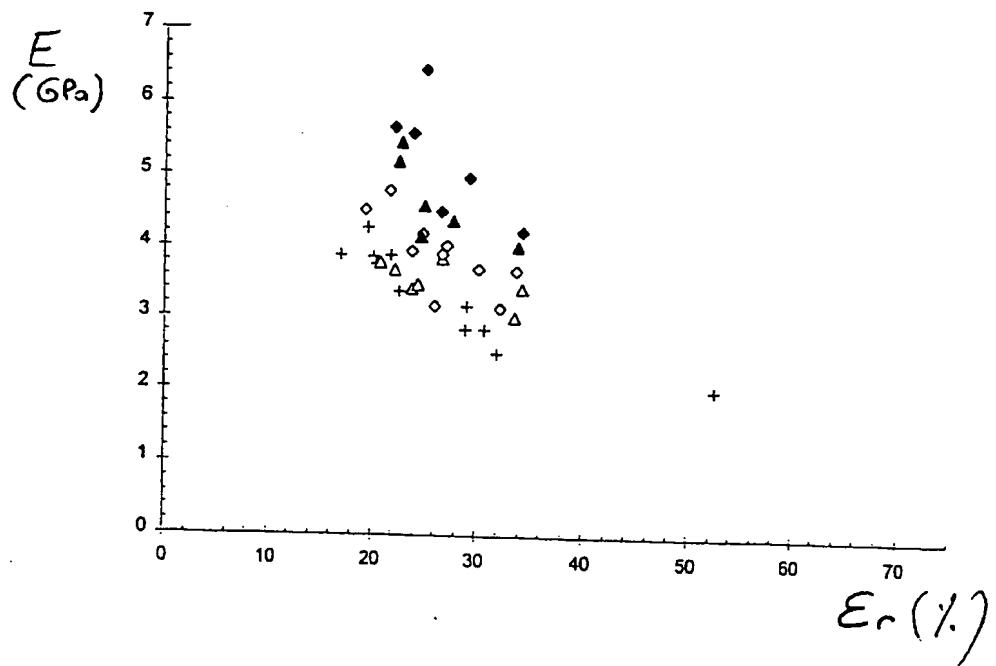


FIGURE 4



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No

PCT/FR 00/01229

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7	C08G83/00	C08G69/26	C08G69/36	C08G69/02	C08G69/48
	C08G69/32	C08G69/00			

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 03909 A (SILVESTRO GIUSEPPE DI ; GUAITA CESARE (IT); ZHANG HAICHUN (IT); NYL) 28 January 1999 (1999-01-28) & FR 2 766 197 A (NYLTECH) 22 January 1999 (1999-01-22) cited in the application	
A	WO 95 06081 A (ALLIED SIGNAL INC) 2 March 1995 (1995-03-02) cited in the application	
A	WO 95 06080 A (ALLIED SIGNAL INC) 2 March 1995 (1995-03-02) cited in the application	
A	WO 92 08749 A (CORNELL RES FOUNDATION INC) 29 May 1992 (1992-05-29) cited in the application	
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 August 2000

Date of mailing of the international search report

24/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Leroy, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/FR 00/01229

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 93 09162 A (DU PONT) 13 May 1993 (1993-05-13) cited in the application	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/01229

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 9903909	A	28-01-1999		FR 2766197 A AU 8629798 A EP 0996659 A		22-01-1999 10-02-1999 03-05-2000
WO 9506081	A	02-03-1995		US 5493000 A		20-02-1996
WO 9506080	A	02-03-1995		US 5480944 A EP 0715639 A JP 9501730 T		02-01-1996 12-06-1996 18-02-1997
WO 9208749	A	29-05-1992		AT 152147 T CA 2096144 A DE 69125846 D DE 69125846 T EP 0558556 A JP 2795418 B JP 6502442 T US 5514764 A		15-05-1997 20-05-1992 28-05-1997 27-11-1997 08-09-1993 10-09-1998 17-03-1994 07-05-1996
WO 9309162	A	13-05-1993		US 5264543 A CA 2120922 A EP 0610400 A JP 7500370 T US 5321162 A		23-11-1993 13-05-1993 17-08-1994 12-01-1995 14-06-1994

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 00/01229

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**

CIB 7	C08G83/00	C08G69/26	C08G69/36	C08G69/02	C08G69/48
	C08G69/32	C08G69/00			

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 99 03909 A (SILVESTRO GIUSEPPE DI ; GUAITA CESARE (IT); ZHANG HAICHUN (IT); NYL) 28 janvier 1999 (1999-01-28) & FR 2 766 197 A (NYLTECH) 22 janvier 1999 (1999-01-22) cité dans la demande —	
A	WO 95 06081 A (ALLIED SIGNAL INC) 2 mars 1995 (1995-03-02) cité dans la demande —	
A	WO 95 06080 A (ALLIED SIGNAL INC) 2 mars 1995 (1995-03-02) cité dans la demande —	
A	WO 92 08749 A (CORNELL RES FOUNDATION INC) 29 mai 1992 (1992-05-29) cité dans la demande — —/—	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 août 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/08/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Leroy, A

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR 00/01229

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 93 09162 A (DU PONT) 13 mai 1993 (1993-05-13) cité dans la demande	

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

L'Inde Internationale No

PCT/FR 00/01229

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
WO 9903909 A	28-01-1999	FR	2766197 A		22-01-1999
		AU	8629798 A		10-02-1999
		EP	0996659 A		03-05-2000
WO 9506081 A	02-03-1995	US	5493000 A		20-02-1996
WO 9506080 A	02-03-1995	US	5480944 A		02-01-1996
		EP	0715639 A		12-06-1996
		JP	9501730 T		18-02-1997
WO 9208749 A	29-05-1992	AT	152147 T		15-05-1997
		CA	2096144 A		20-05-1992
		DE	69125846 D		28-05-1997
		DE	69125846 T		27-11-1997
		EP	0558556 A		08-09-1993
		JP	2795418 B		10-09-1998
		JP	6502442 T		17-03-1994
		US	5514764 A		07-05-1996
WO 9309162 A	13-05-1993	US	5264543 A		23-11-1993
		CA	2120922 A		13-05-1993
		EP	0610400 A		17-08-1994
		JP	7500370 T		12-01-1995
		US	5321162 A		14-06-1994